To: USPTO Page: 10/156 From: 8064986673 Date: 2006/3/28 下午 02:47:25

> RECEIVED CENTRAL FAX CENTER

EP 1 076 083 A1

MAR 2 8 2006

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Plasmabildschirm mit einer Leuchtstoffzubereitung aus einem Leuchtstoff mit einer Beschichtung

1

[0002] Plasmabildschirme ermöglichen Farbbilder mit hoher Auflösung, großer Blidschirmdiagonale und sind von kompakter Bauweise Ein Plasmabildschirm weist eine hermetisch abgeschlossene Glaszelle, die mit einem Gas gefüllt ist, mit gitterförmig angeordneten 10 Elektroden auf. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung wird eine Gasentladung hervorgerufen, die Licht Im ultravioletten Bereich erzeugt. Durch Leuchtstoffe wird dieses Licht in sichtbares Licht umgewandelt und durch die Frontplatte der Glaszelle zum Betrachter emittiert. Dieser Prozeß ist ähnlich wie der in Leuchtstoffröhren, aber durch die kleineren Dimensionen der einzelnen Plasmaentiadungen bei einem Plasmabildschirm ist die Umwandlung der elektrischen Anregungsenergie in sichtbares Licht sehr viel weniger 20 effizient als es In Leuchtstoffröhren der Fall ist

Als Leuchtstoffe für Plasmabildschirme werden Leuchtstoffe verwendet, die unter UV-Anregung besonders effizient sind. Häufig verwendete Leuchtstoffe sind zum Belspiel BaMgAl₁₀O₁₇:Eu (BAM) und (Ba,Sr,Ca)₅(PO₄)₃Cl:Eu (SCAP), die durch Europhum Im divalenten Zustand Eu2+ aktiviert sind. Es findet jedoch unter den rigiden Bedingungen während der Herstellung der Plasmablidschirme eine Degradation, d.h. eine Abnahme der Effizienz der Leuchtstoffe statt Für das Aufbringen eines Leuchtstoffes in einem Bildschirm werden Suspensionen oder Druckpasten der Leuchtstoffe verwendet, denen organische Bindemittel und Dispersionsmittel zugesetzt sind. Die organischen Bindemittel erhöhen die Haltung der Leuchtstoffe auf 35 dem Glas, während die Dispersionsmittel die Stabilität der Suspensionen erhöhen. Nach dem Aufbringen der Leuchtstoff-Suspensionen müssen die Hilfsstoffe entfernt werden. Dies erfolgt durch eine thermische Behandlung bei einigen hundert Grad Celsius und gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff, um die organischen Verbindungen zu oxidieren. Unter diesen drastischen Bedingungen kann auch der Aktivator Eu2+ zu Eu3+ oxidiert werden Die Anwesenheit von Eu3+ in den Leuchtsroffpartikeln vermindert die Lichtausbeute, da Eu3+-lonen die Excitonen abfangen und auf nicht strahlende Weise in den Grundzustand zurückkehren.

Aufgabe der vorllegenden Erfindung ist es, einen Plasmabildschirm mit einer Leuchtstoffzubereitung aus einem Leuchtstoff mit einer Beschichtung zu schaffen, die unter den Herstellungsbedingungen für Plasmabildschirme nicht degeneriert.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch einen Plasmabildschirm mit einer Leuchtstoffzubereitung aus einem Leuchtstoff mit einer Beschichtung, dadurch gekennzelchnet, daß die Beschichtung ein Phosphat der Zusammensetzung MPO₄ enthält, wobei M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Al, Sc,

Y, Lu, Gd und La lst.

[0006] Diese Phosphate bilden besonders gute, geschlossene Filme mit dichter Oberfläche auf den Leuchtstoffen.

2

Es ist bevorzugt, daß der Leuchtstoff zusätz-[0007] lich Eu2+ als Aktivator enthält

Besonders die Eu2+-haltigen, blau emittierenden Leuchtstoffe erfahren aufgrund der drastischen Bedingungen während der Herstellung eines Plasmabildschirms eine Degradation.

Es kann bevorzugt sein, daß der Leuchtstoff [0009] ein Aluminatteuchtstoff ist.

[0010] Diese Leuchtsroffe sind besonders effiziente Leuchtstoffe unter UV- bzw. Vakuum-UV-Anregung. Außerdem ist ihre Oberfläche mit Hydroxylgruppen belegt, die mit den Phosphatanionen des Beschichtungsmaterials unter Wasserabspaltung reagleren können und für eine chemische Bindung zwischen Beschichtung und Leuchtstoff sorgen Die Phospharbeschichtung liegt dadurch sehr nah an der Oberfläche der Leuchtstoffe.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur [00111 Herstellung einer Leuchtstoffzubereitung aus einem Leuchrstoff mit einer Beschichtung aus Phosphaten der Zusammensetzung MPO4, wobei M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Al, Sc, Y, Lu, Gd und La ist, bei

- zu einer wäßrigen Lösung eines Metalisalzes, wobei das Metali ausgewählt aus der Gruppe Al, Sc. Y. Lu. Gd und La ist, Phosphorsäure und Harnstoff gegeben wird,
- zu der Mischung ein Leuchtstoff gegeben wird und
- die Suspension erhitzt wird bis der pH-Wert bei 7

Mit Hilfe dieses Verfahren, bei dem der pH-100121 Wert langsam durch Hydrolyse von Harnstoff erhöht wird, wird langsam MPO4 ausgefällt und damit eine dichte und geschlossene Beschichtung des Leuchrstoffes erhalten.

Desweiteren betrifft die Erfindung auch eine Leuchtstoffzubereitung aus einem Leuchtstoff mit einer Beschichtung, die ein Phosphat der Zusammensetzung MPO4 enthält, wobei M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Al, Sc, Y, Lu, Gd und La ist.

Diese Leuchtstoffzubereitung kann auch in einer Vorrichtung, die mit einem VUV-emittlerenden Plasma arbeitet wie zum Beispiel eine Xenon-Entladungslampe, als Leuchtstoff eingesetzt werden

Im folgenden soll anhand von zwei Figuren und zwei Ausführungsbeispielen die Erfindung näher erläutert werden. Dabel zeigt

- den Aufbau und das Funktionsprinzip einer Fig 1 einzelnen Plasmazeile in einem AC-Plasmabildschirm und
- die Lichtausbeute von beschichteten BAM Flg 2

30

From: 8064986673 To: USPTO Page: 11/156 Date: 2006/3/28 下午 02:47:26

EP 1 076 083 A1

4

vor und nach einer thermischen Behandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

3

Gemäß Flg. 1 weist eine Plasmazelle eines AC-Plasmabildschirms mit einer koplanaren Anordnung eine Frontplatte 1 und eine Rückplatte 2 auf. Die Frontplatte 1 enthält eine Glasplatte 3, auf der eine dielektrische Schicht 4 und darüber eine Schutzschicht 5 aufgebracht sind Die Schutzschicht 5 ist bevorzugt aus MgO und die dielektrische Schicht 4 ist beispielsweise aus PbO. Auf die Glasplatte 3 sind parallele, streifenförmige Entladungselektroden 6,7 derart aufgebracht, daß sie von der dielektrischen Schicht 4 bedeckt sind. Die Entladungselektroden 6,7 sind zum Beispiel aus Metall oder ITO. Die Rückplatte 2 ist aus Glas und auf der Riickplatte 2 sind parallele, streifenförmige, senkrecht zu den Entladungselektroden 6,7 verlaufende Adsesselektroden 10 aus beispielsweise Ag aufgebracht. Diese sind von Leuchtstoffschichten 9 in einer der drei Grundfarben rot, grûn oder blau bedeckt. Die einzelnen Leuchtstoffschichten 9 sind durch vorzugsweise aus dielektrischem Material bestehende Trennwände 12, sogenannte Barrieren, getrennt.

In der Entladungszelle, als auch zwischen den Entladungselektroden 6,7, von denen jeweils eine 25 als Kathoda bzw. Anode wirkt, befindet sich ein Gas. vorzugsweise ein Edelgasgemisch aus beispielsweise He, Ne, oder Kr, mit Xe als UV-Licht generlerender Komponente. Nach Zündung der Oberflächenentladung, wodurch Ladungen auf einem zwischen den Entladungselektroden 6,7 lm Plasmabereich 8 liegenden Entladungsweg fließen können, blidet sich im Plasmabereich 8 ein Plasma, durch das vorzugsweise Strahlung 11 im UV-Bereich oder im VUV-Bereich erzeugt wird. Diese UV-Strahlung 11 regt die Leuchtstoffschicht 9 zum Lauchten an, die sichtbares Licht 13 in einer der drei Grundfarben emittlert, das durch die Frontplatte 1 nach außen intt und somit einen leuchtenden Bildpunkt auf dem Bildschirm darstellt

Die Eu²⁺-haltigen Leuchtstoffe, die gemäß 100181 der Erfindung mit einer stabilisierenden Beschlchtung versehen werden, sind beisplelsweise Ba₂SIO₄:Eu, BaMgAl10O17:Eu, (Sr,Mg)2P2O7:Eu, Sr4Al14O25:Eu, SrAl₂O₄:Eu, (Ba,Sr,Ca)₅(PO₄),Cl:Eu oder SrB₄O₇:Eu. Die Leuchtstoffe können als Primärpartikel oder als Latex und Pigmenten gemischte Granulate vorliegen. Die Komgröße der Leuchtstoffpartikel ist nicht kritisch. Die Primärkorngröße handelsüblicher Leuchtstoffe liegt bel etwa 2 bis 20 µm. Die Leuchtstoffpartikal werden mit einer dünnen und gleichmäßigen Schicht aus MPO4, wobei M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Al, Sc, Y, Lu, Gd und La ist, überzogen Die Schichtdicke beträgt üblicherweise 0 001 bis 0.2 µm und ist damit so dünn, daß VUV-Photonen ohne wesentlichen Energieverlust durchdringen können. Als Ausgangsverbindung für die Beachlichtung werden lösliche Metallsalze der Zusammen-

setzung MX3 • yH2O, wobei M eines der Metalle Al, Sc.

Y, Lu, Gd, und La ist, X eines oder mehrere der Anionen CH₃COC^{*}, RO^{*}, NO₃^{*}, ClO₄^{*} und Cf und y eine Zahl größer oder gleich Null darstellt, eingesetzt Üblicherweise wird als Lösungsmittel Wasser verwendet in diese Lösung wird Phosphorsäure, vorzugsweise 85% ige Phosphorsäure, und Harnstoff gegeben Nachdem die erhaltene Lösung filtreit wurde, vorzugsweise durch einen dünnen Nytenfilter, wird das vorzugsweise durch einen dünnen Nytenfilter, wird das Leuchtstoffpulver hinzugefügt. Die Suspension wird unter Rühren erhitzt bis der pH-Wert der Suspension den Wert 7 erreicht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird der Leuchtstoff abfiltriert und gewaschen.

Je nachdem welches Verfahren zur Herstellung des Plasmabildschirms angewendet wird, werden die beschichteten Leuchtstoffzubereitungen entweder "trocken", dh. als trockenes Pulver oder "naß", d.h. als Suspension, eingesetzt. Beim Einsatz in einem "Naßverfahren" braucht das Leuchtstoffpulver nach dem Beschichten nicht als trockenes Pulver isoliert zu werden, sondern wird noch feucht weiterverarbeitet. Es wird beispielsweise eine Suspension mit dem beschichteten Leuchtstoff hergestellt, der neben dem organischen Bindernittel und dem Dispersionsmittel auch ein Photoresist zugesetzt wird. Diese Suspension wird als Film auf einer Rückplatte 2 aufgebracht, getrocknet, durch eine Schattenmaske belichtet und die nicht belichteten Partien durch Waschen entfernt. Zur Entfernung der Waschlösung und der anderen Additive wird die Rückplatte 2 unter Sauerstoffzufuhr mehrere Stunden thermisch behandelt

[0022] Anschlleßend wird die Rückplatte 2 zusammen mit weiteren Komponenten wie zum Beispiel einer Frontplatte 1 und einem Edelgasgemisch zur Hersteltung eines AC-Plasmabildschirms verwendet. Grundsätzlich kann ein erfindungsgernäßer, beschichteter Leuchtstoff auch bei anderen Typen von Plasmabildschirmen, wie zum Beispiel bei Plasmabildschirmen mit Matrixanordnung oder DC-Plasmabildschirmen eingesetzt werden.

In Fig. 2 ist die Lichtausbeute von beschichtetem BaMgAl₁₀O₁₇:Eu vor und nach einer thermischen Behandlung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre gezeigt. Dabei entspricht der Graph 14 der Lichtausbeute in Abhangigkeit von der Wellenlänge für BaMgAl₁₀O₁₇:Eu, weiches mit AIPO₄ beschichtet ist. Der Graph 15 zeigt die Lichtausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge des beschichteten Leuchtstoffes, nachdem dieser zweistunden thermisch bei 500 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre behandelt wurde. Die Lichtausbeute ist kaum verändert nach der Behandlung

[0024] Im folgenden werden Ausführungsformen der Erfindung erläutert, die beispielhafte Realisierungsmöglichkeiten darstellen.

Ausführungsbeispiel 1

[0025] 4.45 g Ai(NO₃)₃ • 9H₂O wurden in 1 25 l deminetalisiertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung

From: 8064986673 To: USPTO Page: 12/156 Date: 2006/3/28 下午 02:47:26

EP 1 076 083 A1

6

wurden 1 37 g 85%ige H₃PO₄ und 36.04 g Harnstoff gegeben. Nach Filtration des erhaltenen Gemisches durch einen 0.2 µm Nylonfilter wurden 50 g BaMgAl₁₀O₁₇:Eu hinzugefügt. Die Suspension wurde solange bei 90 °C gerührt bis der pH-Wert der Lösung 7 betrug. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und der beschichtete Leuchtstoff wurde abfiltriert, mehrmals mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 100 °C eine Stunde getrocknet.

5

Anschließend wurde eine Suspension des Leuchtstoffes hergestellt, der Additive wie ein organisches Bindemittel, ein Dispersionsmittel und ein Photoresist zugesetzt wurden. Diese Suspension wurde als Film auf einer Rückplatte 2 aufgebracht, getrocknet, durch eine Schattenmaske belichtet und die nicht 15 3. Plasmabildschirm nach Anspruch 1, belichteten Partien durch Waschen entfernt. Diese Prozeßschritte werden nacheinander für die anderen beiden Leuchtstoffrypen der Emissionsfarben Grün und Rot durchgeführt.

Durch thermische Behandlung der Rückplatte 2 bei 600 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurden alle in den Leuchtstoffschichten 9 verbliebenen Additive entfernt. Eine derartige Rückplatte 2 wurde dann zum Bau eines Plasmabildschirms verwendet

Ausführungsbeispiel 2

4.45 g Al(NO3)3 • 9H2O wurden in 1.25 l [0028] demineralisiertem Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1.37 g 85%ige H₃PO₄ und 36.04 g Harnstoff 30 gegeben Nach Filtration der erhaltenen Lösung durch einen 02 µm Nylonfliter wurden 50 g (Ba,Sr,Ca)₅(PO₄)₅Cl:Eu hinzugefügt Die Suspension wurde solange bei 90 °C gerührt bis der pH-Wert der Lösung 7 betrug. Die Suspension wurde auf Raumternperatur abkühlen galassen. Der beschichtete Leuchtstoff wurde abfiltriert, mehrmals mit demineralisiertem Wasser gewaschen und bei 100 °C eine Stunde getrocknet.

Anschließend wurde eine Suspension das 40 Leuchtstoffes hergestellt, der Additive wie ein organisches Bindemittel, ein Dispersionsmittel und ein Photoresist zugesetzt wurden. Diese Suspension wurde als Film auf einer Hückplatte 2 aufgebracht, getrocknet durch eine Schattenmaske belichtet und die nicht 45 belichteten Partien durch Waschen entfernt. Diese Prozeßschritte werden nacheinander für die anderen beiden Leuchtstofftypen der Emissionsfarben Grün und Rot durchgeführt.

Durch thermische Behandlung der Rück-[0030] platte 2 bei 600 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre wurden alle in den Leuchtstoffschichten 9 verbliebenen Additive entiernt. Eine derartige Rückplatte 2 wurde dann zum Bau eines Plasmabildschirms verwendet.

Patentansprüche

1. Plasmabildschirm mit einer Leuchtstoffzubereitung

aus einem Leuchtstoff mit einer Beschichtung, dadurch gekennzeichnet.

daß die Beschichtung ein Phosphat der Zusammensetzung MPO4 enthält, wobel M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Al, Sc, Y, Lu. Gd und La ist.

2. Plasmabildschirm nach Anspruch 1, dedurch gekennzeichnet,

> daß der Leuchtstoff zusätzlich Eu2+ als Aktivator enthâlt

dadurch gekennzeichnet,

daß der Leuchtstoff ein Aluminatieuchtstoff ist.

- 20 4. Verfahren zur Herstellung einer Leuchtstoffzubereitung aus einem Leuchtstoff mit einer Beschichtung aus Phosphaten der Zusammensetzung MPO4, wobel M ein Metali ausgewählt aus der Gruppe Al, Sc, Y, Lu, Gd und La ist,
- dadurch gekennzeichnet,
 - zu einer wäßrigen Lösung eines Metallsalzes, wobei das Metali ausgewählt aus der Gruppe Al, Sc, Y, Lu, Gd und La ist, Phosphorsäure und Harnstoff gegeben wird,
 - zu der Suspension ein Leuchtstoff gegeben wird und
 - die Suspension erhitzt wird bis der pH-Wert bei
 - 5. Leuchtstoffzubereirung aus einem Leuchtstoff mit einer Beschichtung, die ein Phosphat der Zusammensetzung MPO4 enthält, wobel M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Al, Sc, Y, Lu, Gd und La ist.

EP 1 076 083 A1

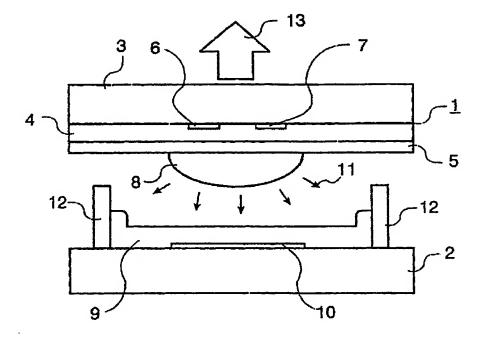


FIG. 1

From: 8064986673 To: USPTO Page: 14/156 Date: 2006/3/28 下午 02:47:27

EP 1 076 083 A1

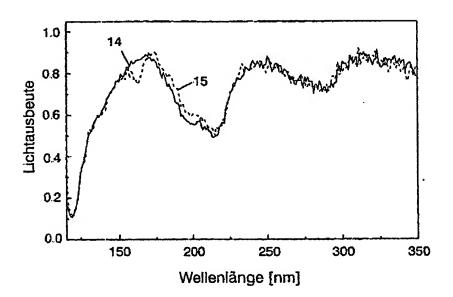


FIG. 2

EP 1 076 083 A1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 00 20 2735

	EINSCHLÄGIGE	DOKUMENTE	,		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgeblich	nents mit Angabe sowelt enfordenlich, en Telle	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDLING (IM.CLZ)	
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 19 Derwent Publication Class LO3, AN 1997- XP002150607 å JP 08 319483 A (N 3. Dezember 1996 (1 * Zusammenfassung *	1-5	C09K11/02 C09K11/80		
X	rare earth phosphor retrieved from STN Database accession XP002150606 * Zusammenfassung * & JP 47 013481 B (1	SERVICE, COLUMBUS, Pyttrium salt—coated s" no. 77:157899 CA	1,2,4,5		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 19 Derwent Publication Class LO3, AN 1992- XPO02150608 & JP 04 178486 A (\$ 25. Juni 1992 (1992 * Zusammenfassung 4	1,4,5	RECHERCHERTE (MLCL7) C09K		
A	EP 0 887 397 A (PHI ;KONINKL PHILIPS EL 30. Dezember 1998 (* das ganze Dokumer	1-5			
А	EP 0 333 053 A (SUP 20. September 1989 * Ansprüche 1-9 *	11TOMO CHEMICAL CO) (1989-09-20)	1,4,5		
Derv	orliegende Recherohenbericht wi	urde tür alle Paterlansprüche erstellt			
	Pecheroni DEN HAAG	7. November: 2000	Dro	Protection of the Protection o	
X:von Y:von A:trac	CATEGORIE DER GENAMITEN DOM in beeinderer Bedeutung siehn behein in besonderer Bedeutung in Verblickun sissen Varöffenfüchung denleiben Kate flysbiglicher Hintegrund infoshmittlich Offenberung flechenfillscatur	htal nach dem Anne g mit einer D: in der Anmeide gode L: aue anderen Gr	idedatum yerijin ng angeführles D Inden angefühliti	Theoren oder Grundsätze och drut am oder inflicht worden liet ofeument ies Dokument ies, übersinstimmendes	

Page: 16/156

Date: 2006/3/28 下午 02:47:27

EP 1 076 083 A1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeidung EP 00 20 2735

	EINSCHLÄGIGE (OCKUMENTE		
Categorie	Kennzeichnung des Dokumer der maßgeblichen	its mit Angabe, soweit erforderlich. Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DEA ANKELDUNG (M.CL7)
A	DE 36 34 886 A (LICE) 21. April 1988 (1988- * das ganze Dokument	-04-21)	1,4,5	
A	US 3 927 240 A (HAMMO 16. Dezember 1975 (19 * Ansprüche 1—11 *		1,4,5	
				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IN.CLT)
Der w	orliegende Recherchenbericht wurd:	a für alle Pateriarenrüche erstelt		
	Perhandratori DEN HAAG	Abschildman der Recheche 7. November 200) Dro	Protest Protes
X:von Y:von	CATEGORIE DER GENAMNTEN OCKUM is besonderer Bedeutung allein behachtet besonderer Bedeutung in Verbindung in einen Veröffentlichung derseiben Kategor moter wirdt eine Kategorin historistlicht Orterberung	nach dem Ann it einer D: in der Anmekt it einer L: aus anderen G	eldedatilm verbris Ing angeführtes Di ründen angeführte	Theorien oder Grundelitze scheret am oder relicht worden let seument e Dokument s, Obereinstimmendes

Date: 2006/3/28 下午 02:47:28 To: USPTO Page: 17/156 From: 8064986673

EP 1 076 083 A1

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 00 20 2735

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentiamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angeben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datel des Europäischen Patentamis am Diese Angeben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr

07-11-2000

Recherchenberio Hytes Patentidoku	ht merst	Datum der Varöttentlichung	Mitglied(er) der Patentiamilie	Datum der Veröttentlichung
8319483	A	03-12-1996	KEINE	
47013481	В		KEINE	
4178486	A	25-05-1992	KEINE	
0887397	A	30-12-1998	DE 19727607 A JP 11073887 A US 5998047 A	07-01-1999 16-03-1999 07-12-1999
0333053	A	20-09-1989	DE 68905053 D DE 68905053 T JP 1315485 A	08-04-1993 30-09-1993 20-12-1989
3634886	A	21-04-1988	KEINE	
3927240	A	16-12-1975	KEINE	
	Ascherchantarion (a) (1975) Patenticio (1975) Pa	47013481 B 4178486 A 0887397 A 0333053 A	######################################	No. No.

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82